





**Improvements in and relating to the Production of Auto-Condensation Products of Urea, in Particular Biuret.****Publication number:** GB1156099 - *corresponds to AT285621***Publication date:** 1969-06-25**Inventor:** SHIPLEY DAVID GRAHAM; WATCHORN NOEL**Applicant:** ICI LTD (GB)**Classification:****- international:** C07C; C07D; (IPC1-7): C07C**- european:****Application number:** GB19670030575 19670703**Priority number(s):** GB19670030575 19670703; GB19680030575 19680529**Also published as:** NL6809275 (A)  
 FR1571861 (A)  
 DE1768804 (A1)  
 BE717459 (A)*(AT285621)***Report a data error here****Abstract of GB1156099**

1,156,099. Cyanuric acid. IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES Ltd. 29 May, 1968. [3 July, 1967], No. 30575/67. Heading C1A. [Also in Division C2] Cyanuric acid (and biuret and triuret) is prepared by the pyrolysis of urea in one or more reactors by drawing off the molten mixture (containing cyanuric acid and urea, biuret and triuret) from the reactor(s), dissolving said mixture in water, adding to the solution a complexing agent to precipitate out the urea, and crystallizing out cyanuric acid from the solution. Cyanuric acid (and the other autocondensation products) may be crystallized out before removing the urea with the complexing agent (a saturated straight-chain hydrocarbon or a hydrocarbon derivative).

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

Klasse: 12 c, 2

Int. Cl.: C 07 c 127/24

PATENTSCHRIFT NR. 285621

Ausgabetag 10. November 1970

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED IN LONDON

**Verfahren zur Herstellung von Autokondensationsprodukten  
von Harnstoff, insbesondere Biuret, Triuret und Cyanursäure**

Angemeldet am 3. Juli 1968 (A 6364/68); Priorität der Anmeldung  
in Großbritannien vom 3. Juli 1967 (30575/67) beansprucht.  
Beginn der Patentdauer: 15. März 1970.

Die Erfindung betrifft die Pyrolyse von Harnstoff und ein Verfahren zur Herstellung und Abtrennung seiner Autokondensationsprodukte, insbesondere Biuret, Triuret und Cyanursäure von jenem. Die Herstellung von diesen Autokondensationsprodukten, insbesondere Biuret, wird im allgemeinen durchgeführt, indem Harnstoff in einem Reaktionsgefäß oder einer Reihe von 5 Reaktionsgefäßen bei Temperaturen zwischen etwa 130 und 210°C erwärmt wird, so daß Biuret unter Ammoniakentwicklung entsteht. Diese Reaktion schreitet bei höheren Temperaturen rascher fort; in dem Maße, in dem Biuret gebildet wird, reagiert es jedoch mit dem noch nicht umgesetzten Harnstoff unter Bildung von Triuret und Cyanursäure. Es ist daher üblich, die geschmolzene Masse, die aus Harnstoff, Biuret, Triuret und Cyanursäure besteht, aus dem (den) Reaktionsgefäß(en) abzuführen, 10 wenn ihr Gehalt an Biuret, Triuret und Cyanursäure eine günstige Höhe erreicht, und diese drei Komponenten so weit wie möglich von dem nicht reagierten Harnstoff abzutrennen, welcher in den (die) Reaktor(en) rückgeführt wird.

Das Standard-Trennverfahren besteht darin, die geschmolzene Mischung in Wasser zu lösen, zur Kristallisation des Biuret, Triuret und der Cyanursäure (welche weniger löslich sind als Harnstoff) 15 abzukühlen, das Biuret, Triuret und die Cyanursäure abzufiltrieren, den Wassergehalt des Harnstofffiltrates durch Eindampfen herabzusetzen und es in den (die) Reaktor(en) rückzuführen. Die hauptsächlichsten Nachteile dieses Verfahrens sind:

1. Es kann nicht das gesamte Biuret durch Kühlen auskristallisiert werden. Beispielsweise können etwa 30% des den (die) Reaktor(en) verlassenden Biuret mit dem Harnstofffiltrat in jene(n) rückgeführt 20 werden, und die Anwesenheit dieser beträchtlichen Menge an Biuret in der Kreislauflöslichkeit begünstigt die Bildung von größeren Mengen Triuret und Cyanursäure.

2. Durch Hydrolyse während der Verdampfungsstufe geht etwas Harnstoff verloren.

Es wurde nun gefunden, daß diese Nachteile bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens behoben werden können.

25 Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Autokondensationsprodukten von Harnstoff, insbesondere Biuret, Triuret und Cyanursäure, durch Pyrolyse von Harnstoff in einem oder mehreren Reaktoren, wobei die geschmolzene Mischung, die aus unreaktiertem Harnstoff, Biuret, Triuret und Cyanursäure besteht, aus dem (den) Reaktor(en) abgezogen wird, die Mischung in Wasser gelöst und der unreaktierte Harnstoff von den Autokondensationsprodukten getrennt wird, welches dadurch 30 gekennzeichnet ist, daß man die Lösung mit einem Komplexbildner, beispielsweise einem gesättigten geradkettigen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffderivat, behandelt, der geeignet ist, bei der Temperatur der Lösung mit dem unreaktierten Harnstoff einen unlöslichen Komplex zu bilden, welcher ausfällt und von der Lösung abgetrennt wird, worauf der abgetrennte unlösliche Komplex gegebenenfalls erhitzt wird, um ihn wieder in Harnstoff und den Komplexbildner zu zersetzen, welche 35 dem Verfahren wieder zugeführt werden. Nachdem der unlösliche Komplex aus der Lösung abgetrennt

wurde, können die Autokondensationsprodukte aus der Lösung nach an sich bekannten Verfahren auskristallisiert werden.

Von den Verbindungen, die bekanntlich unlösliche Komplexe mit Harnstoff bilden, werden beim erfindungsgemäßen Verfahren, wie oben erwähnt, gesättigte geradkettige Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffderivate bevorzugt. Bei Verwendung derartiger Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffderivate nimmt die Stabilität des Komplexes mit steigendem Molekulargewicht zu und mit steigender Temperatur ab. Wenn daher die Abtrennung des Harnstoffes bei hohen Temperaturen (z.B. über 50 oder 60°C) durchgeführt werden muß, ist es ratsam, einen Komplexbildner mit hohem Molekulargewicht zu verwenden, welcher in jedem Fall den Wirkungsgrad der Trennung erhöht.

Vorzugsweise werden die Autokondensationsprodukte, insbesondere Biuret, Triuret und Cyanursäure, aus der Lösung auskristallisiert, nachdem der unlösliche Komplex von jener abgetrennt worden war bzw. bevor man die Lösung mit dem Komplexbildner behandelt.

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird der Harnstoff in den (die) Reaktor(en) rückgeführt und der Komplexbildner wird wieder zur Komplexbildung verwendet.

Eine Ausführungsform der Erfindung ist in Fig.1 abgebildet. Harnstoff wird in einem Reaktor oder in einer Reihe von Reaktoren --1-- pyrolysiert unter Bildung einer geschmolzenen Mischung von Harnstoff und seinen Autokondensationsprodukten, hauptsächlich Biuret mit etwas Triuret und Cyanursäure. Die geschmolzene Mischung wird in eine Lösung und einen zur Komplexbildung dienenden Behälter --2-- abgezogen, in welchem die Mischung in Wasser gelöst und ein Komplexbildner, z.B. ein Paraffin, zugesetzt wird, so daß mit dem Harnstoff ein unlöslicher Komplex entsteht, der ausfällt. (Es können zweckmäßigerweise auch zwei getrennte Behälter, einer für die Lösung und der andere für die Komplexbildung an Stelle des eingezeichneten kombinierten Behälters --2-- vorhanden sein.) Der unlösliche Komplex und die Lösung werden zu einer Zentrifuge --3-- geleitet, in welcher sie getrennt werden, und der unlösliche Komplex wird einem Zersetzer --4-- zugeführt, in welchem er durch Wärme in Harnstoff und den Komplexbildner getrennt wird. Diese werden getrennt, der Harnstoff in den (die) Reaktor(en) --1-- rückgeführt und der Komplexbildner der Lösung und dem Komplexbildungsbehälter --2-- zugeführt. (Tatsächlich ist der Zersetzer --4-- nicht wesentlich; der unlösliche Komplex kann direkt in den (die) Reaktor(en) --1-- rückgeführt werden, in welchem (welchen) die Temperatur genügend hoch ist, um die Zersetzung zu bewirken, und der Komplexbildner in dem (den) Reaktor(en) belassen wird, indem die geschmolzene Mischung, die den Komplexbildner enthält, in die Lösung und den Komplexbildungsbehälter --2-- abgezogen wird, vereinigt sich der Komplexbildner mit dem Harnstoff wieder unter Bildung des unlöslichen Komplexes.) Wie eingezeichnet, wird frischer Harnstoff zu dem unlöslichen Komplex hinzugefügt, bevor er zu dem Zersetzer --4-- geleitet wird, jedoch kann selbstverständlich dieser frische Harnstoff gleicherweise direkt in den (die) Reaktor(en) eingebracht werden.

Die Lösung aus der Zentrifuge --3-- wird einem Kristallisator --5-- zugeführt, in welchem das gelöste Biuret (und andere Autokondensationsprodukte) auskristallisiert werden, und von da zur Zentrifuge --6-- geleitet, in welcher sie von der Lösung abgetrennt werden, worauf sie in einem Trockner --7-- getrocknet und rückgewonnen werden. Die zurückbleibende Lösung, die noch etwas Biuret und andere Autokondensationsprodukte und möglicherweise etwas Harnstoff enthält, wird aus der Zentrifuge --6-- zu der Lösung und dem Komplexbildungsbehälter --2-- rückgeführt.

Aus dem obigen ist zu ersehen, daß nur Harnstoff (mit dem Komplexbildner) in den Zersetzer --4-- und dem (die) Reaktor(en) --1-- rückgeführt wird; jedoch wird kein Biuret in jene(n) rückgeführt, und die in jenem (jenen) gebildete Menge an Triuret und Cyanursäure wird daher herabgesetzt. Ferner wird der Harnstoffkomplex zu dem Zersetzer --4-- in fester Form rückgeführt, wodurch die kostspielige und umständliche Verdampfungsstufe der bekannten Trennverfahren und der dadurch bedingte Harnstoffverlust vermieden werden.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist in der Fig.2 abgebildet; wie im Falle der Fig.1 wird die geschmolzene Mischung, die Harnstoff, Biuret, Triuret und Cyanursäure enthält, aus dem (den) Reaktor(en) --1-- abgezogen und in Wasser in einem Lösebehälter --8-- gelöst. Die erhaltene Lösung wird in einem Kristallisator --9-- behandelt, um die Autokondensationsprodukte Biuret, Triuret und Cyanursäure auszukristallisieren, und die Kristalle werden in einer Zentrifuge --10-- abgetrennt, in einem Trockner --11-- getrocknet und rückgewonnen. Die abgetrennte harnstoffhaltige Lösung wird in einen Komplexbildungsbehälter --12-- geleitet, in welchen ein Komplexbildner eingebracht wird, der geeignet ist, mit dem Harnstoff einen unlöslichen Komplex zu bilden, welcher ausfällt und in der Zentrifuge --13-- abgetrennt wird. Die abgetrennte Lösung, die noch etwas Biuret, Triuret und Cyanursäure und möglicherweise etwas Harnstoff enthält, wird in den

- Lösungsbehälter —8— rückgeführt, während der abgetrennte unlösliche Komplex einem Zersetzer —14— zugeführt wird, in welchem er durch Einwirkung von Wärme zersetzt und dann wieder in Harnstoff und Komplexbildner getrennt wird. Der abgetrennte Harnstoff wird in den (die) Reaktor(en) —1— und der abgetrennte Komplexbildner in den Komplexbildungsbehälter —12— rückgeführt.
- 5 Wie eingezeichnet, wird frischer Harnstoff dem Komplex zugesetzt, bevor der letztere dem Zersetzer —14— zugeführt wird, jedoch kann selbstverständlich dieser frische Harnstoff gleichermaßen direkt in den (die) Reaktor(en) eingebracht werden.
- Wie im Falle von Fig.1 wird kein Biuret (oder andere Autokondensationsprodukte) in den (die) Reaktor(en) —1— rückgeführt. Gegebenenfalls nicht auskristallisiertes und durch die Zentrifuge 10 —10— abgetrenntes Biuret wird aus der Zentrifuge —13— entfernt und in den Lösebehälter —8— rückgeführt, wodurch der (die) Reaktor(en) —1— umgangen werden und die Menge von darin gebildetem Triuret und Cyanursäure herabgesetzt wird. Ferner wird der Harnstoff-Komplex in den Zersetzer —14— in fester Form rückgeführt, wodurch die kostspielige und umständliche Verdampfungsstufe der bekannten Trennverfahren und der dadurch bedingte Harnstoffverlust vermieden 15 werden.

# PATENTANSPRÜCHE:

- 20 1. Verfahren zur Herstellung von Autokondensationsprodukten von Harnstoff, insbesondere Biuret, Triuret und Cyanursäure, durch Pyrolyse von Harnstoff in einem oder mehreren Reaktoren, wobei die geschmolzene Mischung, die aus unreaktiertem Harnstoff, Biuret, Triuret und Cyanursäure besteht, aus dem (den) Reaktor(en) abgezogen wird, die Mischung in Wasser gelöst und der unreaktierte Harnstoff von den Autokondensationsprodukten getrennt wird, dadurch gekennzeichnet, 25 daß man die Lösung mit einem Komplexbildner, beispielsweise einem gesättigten geradkettigen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffderivat, behandelt, der geeignet ist, bei der Temperatur der Lösung mit dem unreaktierten Harnstoff einen unlöslichen Komplex zu bilden, welcher ausfällt und von der Lösung abgetrennt wird, worauf der abgetrennte unlösliche Komplex gegebenenfalls erhitzt wird, um ihn wieder in Harnstoff und den Komplexbildner zu zersetzen, welche dem Verfahren wieder 30 zugeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Autokondensationsprodukte, insbesondere Biuret, Triuret und Cyanursäure, aus der Lösung auskristallisiert, nachdem der unlösliche Komplex von jener abgetrennt worden war.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die 35 Autokondensationsprodukte, insbesondere Biuret, Triuret und Cyanursäure, aus der Lösung auskristallisiert, bevor man sie mit dem Komplexbildner behandelt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Harnstoff wieder in den (die) Reaktor(en) rückführt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den 40 Komplexbildner wieder zur Komplexbildung verwendet.

(Hiezu 2 Blatt Zeichnungen)

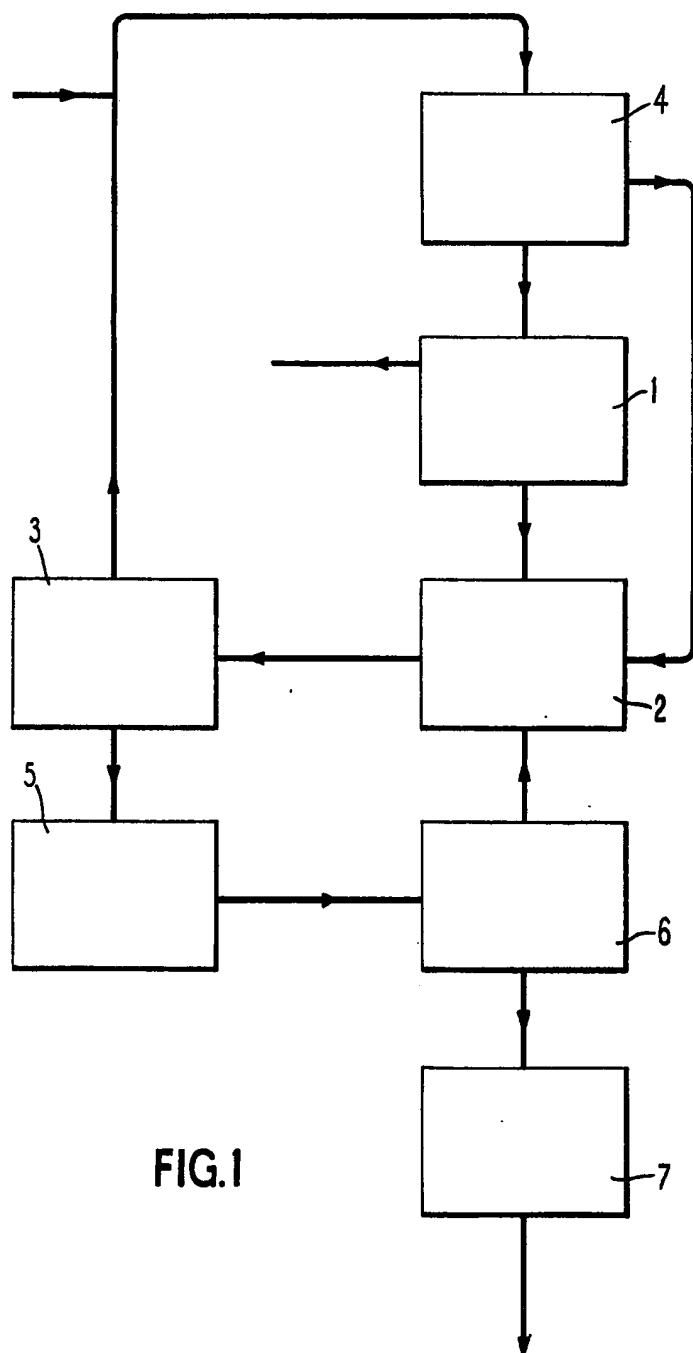


FIG.1

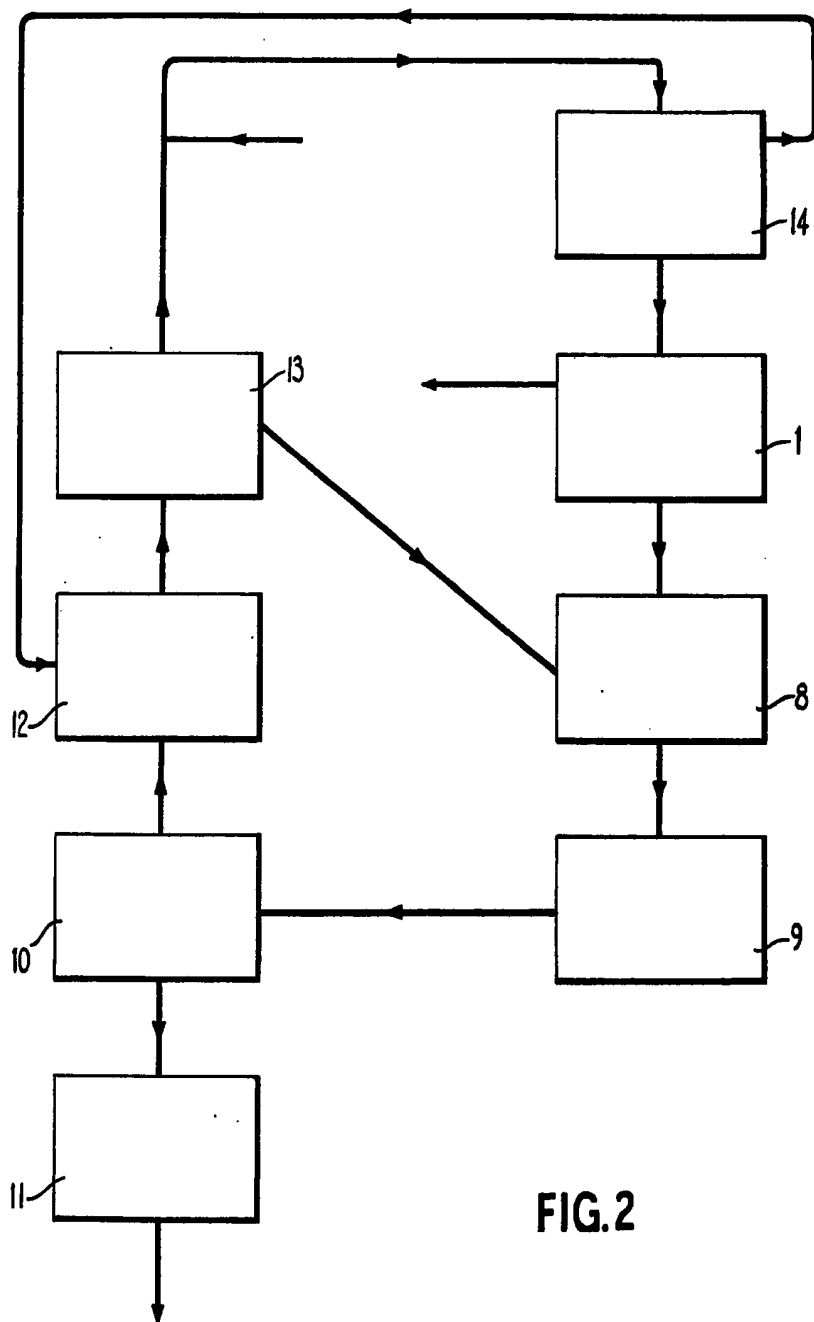


FIG. 2